

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-95921

(P2000-95921A)

(43) 公開日 平成12年4月4日(2000.4.4)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 L 55/02		C 0 8 L 55/02	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/10		C 0 8 K 5/10	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-267909

(22) 出願日 平成10年9月22日(1998.9.22)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 塩田 浩二

東京都葛飾区東金町2-8-2

(72) 発明者 三浦 義清

千葉県千葉市貝塚町1338-6

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

Fターム(参考) 4J002 AC08W BC04X BC07W BG03W
BN14W BN16W CH003 FD103

(54) 【発明の名称】 帯電防止性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 成形品の衝撃強度や表面剥離防止性、帯電防止効果の持続性に優れる帯電防止性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 A B S樹脂に、相溶化剤としてスチレンとメタクリル酸の共重合体の1~25重量%、帯電防止剤としてスルホン酸基非含有ポリエーテルエステル又はポリエーテルエステルアミドを配合。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ゴム変性スチレン系樹脂 (A)、スチレン系単量体と酸基含有ビニル系化合物との共重合体 (B)、並びに、スルホン酸基非含有ポリエーテルエステル (c 1) 及びポリエーテルエステルアミド (c 2) から選択される帯電防止剤 (C) を必須成分とし、かつ、組成物中の共重合体 (B) の含有量が、1～25 重量%であることを特徴とする帯電防止性樹脂組成物。

【請求項 2】 スチレン系単量体と酸基含有ビニル系化合物との共重合体 (B) が、酸価 0.001～7.5 m g KOH/g である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】 スチレン系単量体と酸基含有ビニル系化合物との共重合体が、スチレンと (メタ) アクリル酸との共重合体との共重合体である請求項 1 または 2 記載の組成物。

【請求項 4】 スルホン酸基非含有ポリエーテルエステルが、ポリ (アルキレンオキシド) グリコール単位を含むジオール、アルキレンジオール、及び多価カルボン酸又はそのアルキルエステルを反応して得られる骨格を有するものである請求項 1、2 又は 3 記載の組成物。

【請求項 5】 ポリエーテルエステルアミドがポリ (アルキレンオキシド) グリコール単位を含むジオール、アルキレンジオール、多価カルボン酸又はそのアルキルエステル、及びジアミンを反応して得られる骨格を有するものである請求項 1、2 又は 3 記載の組成物。

【請求項 6】 ポリ (アルキレンオキシド) グリコール単位を含むジオールが数平均分子量 400～200,000 のポリ (アルキレンオキシド) グリコールである請求項 4 又は 5 記載の組成物。

【請求項 7】 帯電防止剤 (C) の組成物中の含有量が、1～30 重量%である請求項 1～6 のいずれか 1 つに記載の組成物。

【請求項 8】 ゴム変性スチレン系樹脂 (A) が、スチレン系単量体とゴム質重合体とアクリル系単量体のグラフト共重合樹脂である請求項 1～7 の何れか 1 つに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、帯電防止効果と耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 グラフト共重合樹脂は、一般に軽量で成形加工性に優れ、また、耐熱性、機械物性、電気的性質にも優れ、その上美観に優れるため、電気製品のハウジング材、電気部品材、自動車部品、包装材料等各種用途に多量に使用されている。しかし、熱可塑性樹脂は、それ自体は一般に絶縁体であるために静電気が発生し易く、それを使った製品に静電気によりホコリが付着し易く美観を損ねたり、あるいは、帯電した静電気により電気製品、部品が誤作動したりする欠点を有している。こ

れらの欠点を改善するために、熱可塑性樹脂に界面活性剤を塗布あるいは練り込む方法が広く用いられているが、この方法では、短期間の帯電防止効果は満足できるものの、効果の持続性に劣り、水洗や表面の拭き取り処理によって効果が消失してしまい、数ヶ月にわたる長期的な効果を保持することは困難であった。

【0003】 そこで、帯電防止効果の持続性を改善するために、例えば、高分子量型永久帯電防止剤を熱可塑性樹脂に練り込む方法が知られており、例えば、永久帯電防止剤としては、例えば、ポリアルキレングリコールとモノグリコールと芳香族ジカルボン酸とを反応させて得られる、所謂ポリエーテルエステル系帯電防止剤が良く知られている。

【0004】 また、同様に永久帯電防止剤として、特開昭 59-193959 号公報、特開昭 63-95251 号公報、特公平 4-72855 号公報等には、ポリアミド系化合物を熱可塑性樹脂に配合する技術が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらのポリアルキレングリコールとモノグリコールと芳香族ジカルボン酸とを反応させて得られるポリエーテルエステル系永久帯電防止剤を熱可塑性樹脂に練り込む方法や、ポリアミド系化合物を熱可塑性樹脂に練り込む方法は、何れも、十分な帯電防止効果が得られず、また、永久帯電防止剤と熱可塑性樹脂との相溶性が悪く、成形品の衝撃強度の低下や表面剥離等が生じるものであった。

【0006】 本発明が解決しようとする課題は、成形品の衝撃強度の低下や表面剥離を招来することなく、優れた帯電防止効果を発現し、かつ、その帯電防止効果の持続性にも優れる帯電防止性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、グラフト共重合樹脂に相溶化剤と特定構造のポリエーテルエステル系又はポリエーテルエステルアミド系の帯電防止剤を配合することにより、他の機械物性を損なうことなく帯電防止性と衝撃強度とに優れた帯電防止性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 即ち、本発明は、スチレン系単量体とゴム質重合体とアクリル系単量体のグラフト共重合樹脂 (A)、スチレン系単量体と酸基含有ビニル系化合物との共重合体 (B)、並びに、スルホン酸基非含有ポリエーテルエステル (c 1) 及びポリエーテルエステルアミド (c 2) から選択される帯電防止剤 (C) を必須成分とすることを特徴とする帯電防止性樹脂組成物に関する。

【0009】 以下に、本発明につき詳細に説明する。

【0010】 本発明で使用するグラフト共重合樹脂

(A)としては、特に限定されるものではなく、例えば、ゴム変性ポリスチレン樹脂(HIPS樹脂)；アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体(ABS樹脂)、アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体(AAS樹脂)、アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体(AES樹脂)等のスチレン系単量体とゴム質重合体とアクリル系単量体のグラフト共重合樹脂；該グラフト共重合樹脂とポリカーボネート(PC樹脂)のアロイ、該グラフト共重合樹脂とポリエステル系樹脂のアロイ、該グラフト共重合樹脂とポリアミド系樹脂のアロイ等のスチレン系単量体とゴム質重合体とアクリル系単量体のグラフト共重合樹脂を1成分として含むポリマーアロイなどが挙げられる。

【0011】なかでも帯電防止剤との相溶性に優れ、帯電防止効果の改善効果が顕著となる点からスチレン系単量体とゴム質重合体とアクリル系単量体のグラフト共重合樹脂、該グラフト共重合樹脂とPC樹脂とのアロイ、該グラフト共重合樹脂とPBTのアロイが特に好ましい。

【0012】本発明で使用されるスチレン系単量体と酸基含有ビニル系化合物との共重合体(B)は、相溶化剤として使用されるものであり、スチレン系単量体と酸基含有ビニル系化合物とを共重合体して得られる構造を有する化合物であり、これらは1種類単独又は2種類以上を用いることができる。

【0013】また、本発明の熱可塑性樹脂組成物全体に占める共重合体(B)の含有率は、1~25重量%の範囲である。即ち、1重量%未満においては相溶性の効果が発現されず、成形品の衝撃強度や帯電防止性能が低下する一方、30重量%を超える場合には、組成物調整時において各成分同士の一部反応を誘発し、やはり成形品の衝撃強度の著しい低下を来す。よって、特に帯電防止性能と衝撃性とに優れる点からなかでも1~15重量%の範囲であることが好ましい。

【0014】また、共重合体(B)を構成するスチレン系単量体としては、特に限定されないがスチレンや α -メチルスチレン等が挙げられる。

【0015】また、酸基含有ビニル系化合物としては、特に限定されるものではないが、カルボキシル基又は酸無水物基を有するビニル系化合物が挙げられるが、中でもカルボキシル基含有ビニル系単量体が好ましい。

【0016】カルボキシル基含有ビニル系単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、マレイン酸等のカルボキシル基を有するビニル系単量体が挙げられる。これらのなかでも、他のビニル系単量体、特にスチレン系単量体との反応性が良好である点から(メタ)アクリル酸が好ましい。

【0017】また、本発明においては共重合体(B)は、必要に応じ、上記スチレン系単量体、カルボキシル基含有ビニル系単量体の他に、更にその他のビニル系単

量体を共重合したものであってもよい。

【0018】ここで、その他のビニル系単量体とは、ビニル基を有する単量体であれば特に制限されるものではなく、例えばエチレン、塩素化エチレン、塩化ビニリデン、プロピレン、メチルペンテン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、1-ブテン、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル類等が挙げられる。

【0019】スチレン系単量体と酸基含有ビニル系化合物との共重合体(B)の合成方法は、特に制限されるものではないが、例えばスチレン系単量体と酸基含有ビニル系化合物とを開始剤の存在下共重合を行う方法等が挙げられる。

【0020】共重合体(B)の分子量は特に制限されるものではないが、例えば重量平均分子量が2,000~500,000の範囲にあることが好ましい。重量平均分子量が2,000以上であれば成形品の耐衝撃性が向上し、一方、500,000以下であれば配合後の成形品外観に優れたものとなる。特に好ましくは重量平均分子量が10,000~400,000の範囲である。

【0021】また、共重合体(B)中に占める、カルボキシル基の量は特に制限されるものではないが、相溶化の効果の点から、酸価0.001~7.5mg KOH/gが好ましい。即ち0.001mg KOH/g以上において相溶性の効果が顕著になり成形品の衝撃強度が飛躍的に向上し、一方、7.5mg KOH/g以下においては得られた成形品の外観が良好なものとなる。特に好ましくは酸価0.001~1.5mg KOH/gである。

【0022】本発明における帯電防止剤(C)であるスルホン酸基非含有ポリエーテルエステル(c1)は、ポリ(アルキレンオキシド)グリコール単位を含むジオール、アルキレンジオール、及び多価カルボン酸又はそのアルキルエステルを反応して得られる構造を有するポリエーテルエステルである。

【0023】ここで用いられる、ポリ(アルキレンオキシド)グリコール単位を含むジオールとしては特に制限されるものではないが、例えば、ポリ(エチレンオキシド)グリコール、ポリ(1,2-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(1,3-プロピレンオキシド)グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコールや、これらを含んでなるポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート化合物、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックまたはランダム共重合体およびエチレンオキシドとテトラヒドロフランのブロックまたはランダム共重合体、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、臭素化ビスフェノールA、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アミン

等のビスフェノール類のポリ（アルキレンオキシド）付加物などが挙げられる。これらは1種または2種以上用いられる。

【0024】これらのなかでも特に帯電防止効果並びに機械的特性の点から、数平均分子量が400～200,000のものが好ましい。即ち、数平均分子量400以上にすることにより帯電防止効果がより顕著に向上し、また、数平均分子量が200,000以下の場合には、得られるポリエーテルエステルの機械的性質が良好なものとなる。これらのバランスに優れる点から特に数平均分子量400～6,000の範囲が好ましい。

【0025】また、帯電防止効果が優れることから、ポリ（アルキレンオキシド）グリコール単位を含むジオールを構成するアルキレンオキシド構造単位は炭素原子数2～4のものが好ましく、炭素原子数2～4のアルキレンオキシド構造部分の具体例としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、テトラメチレンオキシド等が挙げられ、これらはポリ（アルキレンオキシド）グリコール単位を含むジオールの1分子中単一の構成部分から成っていてもよいし、また、異なる複数の構成部分からなっているものもよい。特に帯電防止効果からは、エチレンオキシドを構成成分として含有することが好ましい。

【0026】具体的には、エチレンオキシド鎖の含有率（ポリ（アルキレンオキシド）グリコール単位を含むジオールの分子量に対するエチレンオキシド基部分の分子量の比率）が10重量%以上含有するものが帯電防止効果の点から好ましく、特にポリ（エチレンオキシド）グリコール、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物が好ましい。

【0027】更に、ポリ（アルキレンオキシド）グリコール単位を含むジオールは、ポリエーテルエステルを構成する各原料の比率で10～90重量%となる割合で用いられることが好ましい。10重量%以上によりポリエーテルエステルの帯電防止効果が著しく良好となり、一方、90重量%以下の場合には得られるポリエーテルエステルの機械的性質や耐熱性が良好となる。特にこれらのバランスに優れる点から40～80重量%の範囲が好ましい。

【0028】次にアルキレンジオールとしては、特に制限されないが、炭素原子数2～8のジオールであることが帯電防止効果および機械的強度の点から好ましく、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブチレングリコール、トリメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、2-メチル-1,3-プロピレングリコール、トリエチレングリコール、オクタメチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジオール等が挙げられる。これらは1種または2種

以上用いられる。

【0029】これらの中でも、得られるポリエーテルエステルの機械的強度が優れることから、炭素原子数2～4のアルキレンジオールが好ましく、特に、エチレングリコールが好ましい。

【0030】次に、多価カルボン酸若しくはそのアルキルエステルとしては、二価、三価および四価以上の多価カルボン酸若しくはカルボン酸無水物、またはこれらの多価カルボン酸のエステル体が挙げられ、これは一種単独または二種以上の混合物として用いることができる。

【0031】具体的には、二価カルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸、ナフタレン-2,7-ジカルボン酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸およびこれらのアルキル核置換カルボン酸、ハロゲン核置換カルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸およびジシクロヘキシル-4,4'-ジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、およびコハク酸、シュウ酸、アジピン酸、セバチン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸および無水マレイン酸、無水フタル酸等、三価カルボン酸としては、1,2,4-トリメリット酸、1,2,5-ナフタレントリカルボン酸、2,6,7-ナフタレントリカルボン酸、3,3',4-ジフェニルトリカルボン酸、ベンゾフェノン-3,3',4-トリカルボン酸、ジフェニルエーテル-3,3',4-トリカルボン酸およびこれらのアルキル核置換体、ハロゲン核置換体等の芳香族トリカルボン酸、およびエチレン-1,1,2-トリカルボン酸、プロピレン-1,2,3-トリカルボン酸等の脂肪族トリカルボン酸およびこれらのトリカルボン酸無水物等、四価カルボン酸としては、ピロメリット酸、ジフェニル-2,2',3,3'-テトラカルボン酸、ベンゾフェノン-2,2',3,3'-テトラカルボン酸、ジフェニルスルホン-2,2',3,3'-テトラカルボン酸、ジフェニルエーテル-2,2',3,3'-テトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレントトラカルボン酸等の芳香族テトラカルボン酸およびエチレン-1,1,2,2-テトラカルボン酸、プロピレン-1,1,3,3-テトラカルボン酸等の脂肪族テトラカルボン酸およびこれらのテトラカルボン酸モノ無水物およびテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。これらは1種または2種以上用いられる。

【0032】これらの中で、重合性、色調および物性の点からテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸が好ましく、特にテレフタル酸が好ましい。また、トリメリット酸、ピロメリット酸等の三価以上の多価カルボン酸を併用すると、目的とするポリエーテルエステルの分子量を容易に上げることができ好ましい。

【0033】次に多価カルボン酸エステルとは、前記多価カルボン酸のモノエステル体、ジエステル体およびトリ、テトラエステル体などの多価カルボン酸の一部または全部がエステル化された化合物で、具体的にはテレフタル酸モノメチル、テレフタル酸モノエチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、トリメリット酸モノメチル、モノメチルトリメリット酸無水物、トリメリット酸トリメチル、ピロメリット酸テトラメチル、エチレンテトラカルボン酸テトラメチルエステル等が挙げられる。本発明における多価カルボン酸エステル体としては、メチルエステルやエチルエステルなどの炭素原子数が6以下の低級アルキルエステルが好ましく用いられる。

【0034】次に、本発明における帯電防止剤(C)として用いられるポリエーテルエステルアミド(c2)は、アミノカルボン酸又はラクタム、多価カルボン酸又はそのアルキルエステル、ポリ(アルキレンオキシド)グリコール単位を含むジオール、及びアルキレンジオールを反応させて得られる構造を有するポリエーテルエステルアミド、並びに、ポリ(アルキレンオキシド)グリコール単位を含むジオール、アルキレンジオール、多価カルボン酸又はそのアルキルエステル、及びジアミン化合物を反応して得られる構造を有するポリエーテルエステルアミド等が挙げられる。

【0035】ここで、ポリ(アルキレンオキシド)グリコール単位を含むジオール、アルキレンジオールは、前記したものが何れも使用できる。

【0036】また、多価カルボン酸又はそのアルキルエステルとしては、前記したものが何れも使用できるが、(c2)においては更にスルホン化フタル酸金属塩又はその塩を用いることができる。

【0037】ここで、スルホン化フタル酸金属塩又はその塩としては、特にその構造が特定されるものではないが、スルホン化フタル酸金属塩、またはスルホン化フタル酸金属塩のモノエステル体およびジエステル体などのスルホン化フタル酸金属塩の一部または全部がエステル化された化合物が挙げられ、具体的には、スルホテレフタル酸ナトリウム塩、スルホテレフタル酸カリウム塩、スルホテレフタル酸マグネシウム塩、スルホテレフタル酸カルシウム塩、スルホイソフタル酸ナトリウム塩、スルホイソフタル酸カリウム塩、スルホイソフタル酸マグネシウム塩、スルホイソフタル酸カルシウム塩、スルホテレフタル酸モノメチルナトリウム塩、スルホテレフタル酸モノメチルカリウム塩、スルホテレフタル酸モノメチルマグネシウム塩、スルホテレフタル酸モノメチルカルシウム塩、スルホテレフタル酸ジメチルナトリウム塩、スルホテレフタル酸ジメチルカリウム塩、スルホテレフタル酸ジメチルマグネシウム塩、スルホテレフタル酸ジメチルカルシウム塩、スルホイソフタル酸モノメチ

ルナトリウム塩、スルホイソフタル酸モノメチルカリウム塩、スルホイソフタル酸モノメチルマグネシウム塩、スルホイソフタル酸モノメチルカルシウム塩、スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム塩、スルホイソフタル酸ジメチルカリウム塩、スルホイソフタル酸ジメチルマグネシウム塩、スルホイソフタル酸ジメチルカルシウム塩等が挙げられる。

【0038】また、スルホン化フタル酸エステル金属塩のエステル体としては、メチルエステルやエチルエステルなどの炭素原子数が6以下の低級アルキルエステルが好ましく用いられる。これらは1種または2種以上が用いられる。

【0039】多価カルボン酸又はそのアルキルエステルとしては、特に(c1)において列挙した化合物と、上記スルホン化フタル酸金属塩又はその塩とを併用することが帯電防止効果及び機械的強度の点から好ましい。

【0040】アミノカルボン酸としては、ω-アミノカプロン酸、ω-アミノエナント酸、ω-アミノカプリル酸、ω-アミノペルゴン酸、ω-アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノデカン酸等が挙げられる。

【0041】ラクタムとしては、カプロラクタム、エナントラクタム、ラウロラクタム、ウンデカノラクタム等が挙げられる。

【0042】次にジアミン化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば芳香族ジアミン、脂環族ジアミン、脂肪族ジアミン等が挙げられるが、これらの内、好ましいのは、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン等の脂肪族ジアミンであり、特にヘキサメチレンジアミンが好ましい。

【0043】以上詳述したスルホン酸基非含有ポリエーテルエステル(c1)及びポリエーテルエステルアミド(c2)において用いられる多価カルボン酸若しくはそのエステルの使用量としては、特に限定されないが、スルホン酸基非含有ポリエーテルエステル(c1)及びポリエーテルエステルアミド(c2)を構成する各原料の比率で5~70重量%の範囲で用いられることが好ましい。即ち、5重量%以上では得られるスルホン酸基非含有ポリエーテルエステル(c1)及びポリエーテルエステルアミド(c2)の衝撃強度改善効果が良好となり、また、70重量%以下の場合、スルホン酸基非含有ポリエーテルエステル(c1)及びポリエーテルエステルアミド(c2)の帯電防止効果が著しく良好なものとなる。特に、これらの性能バランスが良好となる点から10~50重量%であることが好ましい。

【0044】本発明の帯電防止剤(C)である、ポリエーテルエステル(c1)の製造方法に関しては、特に限定されないが、好ましく使用される、ポリ(アルキレンオキシド)グリコール単位を含むジオール、アルキレン

ジオール、及び多価カルボン酸又はそのアルキルエステルを反応させた構造を有するものを例に挙げれば、例えば、(1): ポリ(アルキレンオキシド)グリコール単位を含むジオールと、アルキレンジオールと、多価カルボン酸又はそのアルキルエステルとの反応により末端水酸基のポリエーテルエステルを得る方法、(2): ポリ(アルキレンオキシド)グリコール単位を含むジオールと、多価カルボン酸又はそのアルキルエステルの反応により末端カルボキシル基のポリエーテルエステルを得、これに、ポリ(アルキレンオキシド)グリコール単位を含むジオールおよび/またはアルキレンジオールを加えと反応させることにより目的とするポリエーテルエステルを得る方法等が挙げられる。

【0045】本発明の帯電防止剤(C)である、ポリエーテルエステルアミド(c2)の製造方法に関しては、特に限定されないが、好ましく使用される、ポリ(アルキレンオキシド)グリコール単位を含むジオール、アルキレンジオールを反応させた構造を有するものを例に挙げれば、例えば、(3): アミノカルボン酸又はラクタムとジカルボン酸を反応させて末端カルボキシル基のポリアミドをつくり、これにポリ(アルキレンオキシド)グリコール単位を含むジオール、及びアルキレンジオールを反応させる方法。(4): アミノカルボン酸又はラクタムとジカルボン酸とポリ(アルキレンオキシド)グリコール単位を含むジオール、及びアルキレンジオールを反応させる方法等が挙げられる。(5): ジアミン化合物とジカルボン酸との塩をつくり、これにポリ(アルキレンオキシド)グリコール単位を含むジオールを反応させる方法等が挙げられる。

【0046】上記(1)、(2)の各方法において、ポリ(アルキレンオキシド)グリコール単位を含むジオールと、多価カルボン酸又はそのアルキルエステルとを反応させる際には、具体的は、常圧下100~200℃で反応を行ない、前記酸成分が定量的に反応したのを見極めた後に200~300℃に昇温し、かつ減圧下に行なうことができる。

【0047】上記ポリエーテルエステルの製造に関する触媒には、非常に多くの化合物が有効であるが、特に第一段階ではアルカリ金属又はアルカリ土類金属の酢酸塩、第二段階では亜鉛、マンガン、コバルト、アンチモン、ゲルマニウム、チタン、スズ、ジルコニウムの化合物が用いられ、特にエステル交換反応や重縮合反応等全てに有効な触媒としてテトラアルキルチタネート、蔞酸スズが好ましく用いられる。触媒は通常ポリエーテルエステルの全反応原料に対し0.005~1.0重量%で使用される。

【0048】上記(3)、(4)の各方法において、ポリ(アルキレンオキシド)グリコール単位を含むジオールと、アルキレンジオールとを反応させる際には、具体的は、140~240℃で反応を行ない、前記酸成分が

定量的に反応したのを見極めた後に240~300℃に昇温し、かつ減圧下に行なうことができる。

【0049】上記(5)の方法において、ジアミンとジカルボン酸とを混合し、アミド形成性モノマーを調整した後、これにポリ(アルキレンオキシド)グリコール単位を含むジオールを加圧下140~240℃で反応を行い透明な均質溶液とした後、240~300℃に昇温し、かつ減圧下に行なうことができる。

【0050】上記(3)~(5)のポリエーテルエステルアミドの製造に関する触媒には、非常に多くの化合物が有効であり、亜鉛、マンガン、コバルト、アンチモン、ゲルマニウム、チタン、スズ、ジルコニウムの化合物が用いられ、特に有効な触媒としてテトラアルキルチタネート、蔞酸スズが好ましく用いられる。触媒は通常ポリエーテルエステルアミドの全反応原料に対し0.005~1.0重量%で使用される。

【0051】上記(1)~(5)の方法においては、酸化防止剤をポリエーテルエステル又はポリエーテルエステルアミドの製造中またはその製造後の任意の時期に加えることができ、例えばポリエーテルエステル製造中、第二段階の重縮合工程に入る時点でポリエーテルエラストマーの酸化劣化を防止するため重縮合反応を阻害しない酸化防止剤を加えることができる。

【0052】これらの酸化防止剤としては、リン酸、亜リン酸の脂肪族、芳香族エステルまたはフェノール系誘導体特に高度に立体障害を示す基をもついわゆるヒンダードフェノール類が用いられる。更に数種の酸化防止剤や紫外線吸収剤等の安定剤を併用するのも好ましい。

【0053】以上詳述した帯電防止剤(C)の本発明の熱可塑性樹脂組成物全体に占める含有率は、特に制限されないが例えば1~30重量%であることが好ましい。即ち、1重量%以上では、帯電防止性樹脂組成物の帯電防止性並びにその持続性が良好なものとなり、また、30重量%以下の場合には樹脂組成物の機械的性質が良好になり好ましい。これらのバランスに優れる点から中でも5~25重量%であることが好ましい。

【0054】本発明の帯電防止性樹脂組成物は、十分な帯電防止性を有しているが、用途によっては、公知のイオン性帯電防止剤を任意の時期に混合してもよい。これらの公知のイオン性帯電防止剤の代表例としては、

【0055】

【式1】 $R-SO_3M$ 式1

【0056】で表わされるスルホン酸金属塩等が挙げられる。

【0057】本発明における、式1で示されるスルホン酸金属塩は、Rがアルキル基、またはアルキルアリール基もしくはアリール基およびMがアルカリ金属またはアルカリ土類金属から構成されるスルホン酸金属塩であればいかなるものでも良いが、特にRが炭素原子数8~30程度のアルキル基またはアルキルアリール基、MがN

a、K、Li、Mg、Ca等から選択されるものが好ましい。

【0058】このようなスルホン酸金属塩の具体例としては、オクチルスルホン酸ナトリウム、ノニルスルホン酸ナトリウム、デシルスルホン酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸ナトリウム、オクタデシルスルホン酸ナトリウム、デシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ステアシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オクチルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸カリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸カリウム、ドデシルナフタレンスルホン酸カリウム、ドデシルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム、ドデシルスルホン酸マグネシウム、ドデシルスルホン酸カルシウムなどを挙げることができる。

【0059】なかでもドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルスルホン酸ナトリウムが好ましく用いられる。

【0060】また、本発明の帯電防止性樹脂組成物に対して、式1に示されるスルホン酸金属塩は必ずしも必要でないが、少量添加することにより、ポリエーテルエステル、ポリエーテルエステルアミドとの相互作用から帯電防止性能が著しく向上することから好ましいが、本発明の帯電防止性樹脂組成物全体に対して5重量%を越えて添加すると、樹脂組成物の表面が粗面化したり、着色や物性低下の原因になり好ましくない。一般的には0.1~3重量%の範囲が最も好ましい。さらに、本発明においてはその他公知の帯電防止剤を併用してもよいのは勿論のことである。

【0061】本発明の熱可塑性樹脂組成物には、公知の添加剤、例えば酸化防止剤として、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、2-(1-メチルシクロヘキシル)-4,6-ジメチルフェノール、2,2-メチレンビス-(4-エチル-6-*t*-メチルフェノール)、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチル-3-メチルフェノール)、ジラウリルチオジプロピオネート、トリス(ジ-*n*-ニルフェニル)ホスファイト等、紫外線吸収剤として、*p*-*t*-ブチルフェニルサリシレート、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-4'-*n*-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール等、滑剤として、パラフィンワックス、ステアリン酸、硬化油、ステアロアミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド、*n*-ブチルステアレート、ケトンワックス、オクチルアルコール、ラウリルアルコール、ヒドロキシステアリン酸トリグリセリド等、難燃剤として、酸化アンチモン、水酸化アルミニウム、ほう酸亜鉛、トリクレジルホスフェート、トリス(ジクロロプロピル)ホスフェート、塩素化パラフィン、テトラブプロモブタン、ヘキサブ

ロモベンゼン、テトラブプロモビスフェノールA等、着色剤として、酸化チタン、カーボンブラック等、充填剤として、炭酸カルシウム、クレー、シリカ、ガラス繊維、ガラス球、カーボン繊維等を必要に応じて添加することができる。

【0062】また、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキサイド、ポリオキシメチレン、塩素化ポリエチレン等の他の熱可塑性樹脂を必要に応じて混合することができる。

【0063】本発明の帯電防止性、耐衝撃性に優れた熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば熱可塑性樹脂(A)、相溶化剤

(B)、帯電防止剤(C)および必要に応じてスルホン酸金属塩やその他の添加剤成分とを所定量配合し、ヘンシェルミキサー、タンブラーミキサー等の混合機で予備混合した後、押出機、ニーダー、熱ロール、バンバリーミキサー等で熔融混合をすることによって容易に製造できる。

【0064】

【実施例】以下の参考例に本発明記載の帯電防止剤(C)と比較化合物の合成例、熱可塑性樹脂(A)、相溶化剤(B)、帯電防止剤(C)の配合例と評価結果を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお以下の各例において%および部は、それぞれ重量%および重量部を示す。

【0065】参考合成例1

温度調節器、窒素導入管、攪拌装置(ダブルヘリカル翼)を備え付けたフラスコに数平均分子量1011のポリエチレングリコール608部、テレフタル酸ジメチル429部、エチレングリコール420部および触媒として酢酸カルシウム2.8部を仕込み、窒素流入下180℃で2時間かけて、メタノールを除去しながら攪拌を続けた。次いで10mmHgの減圧下で過剰のエチレングリコール等の留出物を除去しながら、210℃にて2時間反応を進行させた。更に、触媒としてテトラブチルチタネート1.8部を加え、250℃まで昇温した。次いで0.4mmHgの減圧下で3時間反応させた後に窒素加圧下ストランド状で取り出し、ペレタイズを行うことにより、ペレット状のポリエーテルエステルを得た。以下これを帯電防止剤(C1)と称する。この帯電防止剤(C1)についての熔融粘度は、レオメーターRDS-II(RHEOMETRIC INC.製、以下RDSと表記)を用いて、窒素雰囲気下250℃、回転数100rpmで測定したところ、その測定値は80Pa・sであった。

【0066】参考合成例2

温度調節器、窒素導入管、攪拌装置(ダブルヘリカル翼)を備え付けたフラスコに数平均分子量2040のポリエチレングリコール600部、テレフタル酸ジメチル429部、エチレングリコール420部および触媒とし

て酢酸カルシウム 2.8 部を仕込み、窒素流入下 180℃で 2 時間かけて、メタノールを除去しながら攪拌を続けた。次いで 10 mmHg の減圧下で過剰のエチレングリコール等の留出物を除去しながら、210℃にて 2 時間反応を進行させた。更に、触媒としてテトラブチルチタネート 1.8 部を加え、250℃まで昇温した。次いで 0.4 mmHg の減圧下で 3 時間反応させた後に窒素加圧下ストランド状で取り出し、ペレタイズを行うことにより、ペレット状のポリエーテルエステルを得た。以下これを帯電防止剤 (C2) と称する。この帯電防止剤 (C2) について、実施例 1 と同様に測定した熔融粘度は、88 Pa・s であった。

【0067】参考合成例 3

温度調節器、窒素導入管、攪拌装置 (ダブルヘリカル翼) を備え付けたフラスコに数平均分子量 1000 のビスフェノール A・ポリ (エチレンオキシド) グリコール付加物 703 部、テレフタル酸ジメチル 286 部、エチレングリコール 204 部および触媒として酢酸カルシウム 2.7 部を仕込み、窒素流入下 180℃で 2 時間かけて、メタノールを除去しながら攪拌を続けた。次いで 10 mmHg の減圧下で過剰のエチレングリコール等の留出物を除去しながら、210℃にて 2 時間反応を進行させた。更に、触媒としてテトラブチルチタネート 1.5 部を加え、250℃まで昇温した。次いで 0.2 mmHg の減圧下で 2 時間反応させた後に窒素加圧下ストランド状で取り出し、ペレタイズを行うことにより、ペレット状のポリエーテルエステルを得た。以下これを帯電防止剤 (C3) と称する。この帯電防止剤 (C3) について、実施例 1 と同様に測定した熔融粘度は、93 Pa・s であった。

【0068】参考合成例 4

温度調節器、窒素導入管、攪拌装置 (ダブルヘリカル翼) を備え付けたフラスコに数平均分子量 572 のポリエチレングリコール 552 部、ヘキサミチレンジアミンとアジピン酸から予め調整したナイロン 6・6 塩 (AH 塩) 80 部、アジピン酸 141 部及び触媒としてテトラブチルチタネート 0.8 部を仕込み、窒素流入下 220℃で 1 時間加熱攪拌した後、260℃、0.4 mmHg の減圧下で 6 時間反応させた。その後、窒素加圧下ストランド状で取り出し、ペレタイズを行うことにより、ペレット状のポリエーテルエステルアミドを得た。以下これを帯電防止剤 (C4) と称する。この帯電防止剤 (C) について、実施例 1 と同様に測定した熔融粘度は、82 Pa・s であった。

【0069】参考合成例 5

温度調節器、窒素導入管、攪拌装置 (ダブルヘリカル翼) を備え付けたフラスコに数平均分子量 572 のポリエチレングリコール 386 部、ω-アミノデカン酸 240 部、ドデカンジ酸 153 部を仕込み、窒素流入下 220℃で 1 時間加熱攪拌した後、260℃、0.4 mmHg の

減圧下で 5 時間反応させた。その後、窒素加圧下ストランド状で取り出し、ペレタイズを行うことにより、ペレット状のポリエーテルエステルアミドを得た。以下これを帯電防止剤 (C5) と称する。この帯電防止剤 (C) について、実施例 1 と同様に測定した熔融粘度は、86 Pa・s であった。

【0070】実施例 1～11 および比較例 1～4

各成分を下記第 1 表～第 5 表に示す割合で混合し、

(株) 東洋精機製作所製 26 mm 2 軸押出機を用いて 220℃で混練押出した。得られたペレットを山城精機製 1 オンス射出成形機を用い、シリンダー温度 220℃にて 3 mm 厚平板を作成し、次の各評価を行った。評価結果を第 1 表～第 5 表に示す。

【0071】(1) 衝撃強度試験

ASTM D-3763 に準拠して、計装化落錘衝撃試験装置 Dynatup (General Research Corporation 製 GRC 730-I 型) を実施した。単位は J である。

(2) 帯電防止性能試験

80×80×3 mm の平板を 23℃、相対湿度 50% で 24 時間状態調整後、SM-8210 型超絶縁計 (東亜電波工業 (株) 製) を用いて表面固有抵抗を測定した。測定値の単位は Ω/sq である。

【0072】(3) 帯電防止性能の持続試験 (1)

80×80×3 mm の平板を流水 (20℃) で 30 分洗浄後、23℃、相対湿度 50% で 24 時間状態調整後、SM-8210 型超絶縁計 (東亜電波工業 (株) 製) を用いて表面固有抵抗を測定し、効果の持続性を確認した。測定値の単位は Ω/sq である。

【0073】(4) 帯電防止性能の持続試験 (2)

80×80×3 mm の平板を 23℃、相対湿度 50% で 3 カ月間状態調整後、SM-8210 型超絶縁計 (東亜電波工業 (株) 製) を用いて表面固有抵抗を測定し、効果の持続性を確認した。測定値の単位は Ω/sq である。

【0074】(5) 表面剥離の判定

落錘衝撃試験において、荷重引き抜き後の貫通面を視認する事により判定した。○は表面剥離なし、×は表面剥離が発生した事を示す。

【0075】尚、表中における (A1)、(B1)～(B3) は以下に示す通りである。

熱可塑性樹脂 (A) :

(A1) 東レ (株) 製 ABS 樹脂 商品名「トヨラック 500」

相溶化剤 (B) :

(B1) スチレンとメタクリル酸の共重合体、

重量平均分子量 : 約 150,000、酸価 : 0.01

(B2) スチレンとメタクリル酸の共重合体、

重量平均分子量 : 約 100,000、酸価 : 0.11

(B3) スチレンとメタクリル酸の共重合体、

重量平均分子量 : 約 10,000、酸価 : 1.50

【0076】

【表1】

第 1 表

		実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
配 合 比	成分(A) (部)	A1 84	A1 84	A1 80	A1 84	A1 84	A1 84	A1 84
	成分(B) (部)	B1 6	B1 6	B1 5	B2 6	B3 6	B1 6	B1 6
	成分(C) (部)	C1 10	C2 10	C2 15	C2 10	C2 10	C3 10	C4 10
表面抵抗値								
水洗前		7×10^{12}	5×10^{11}	1×10^{11}	2×10^{11}	4×10^{11}	3×10^{11}	2×10^{11}
水洗後		8×10^{12}	5×10^{11}	1×10^{11}	3×10^{11}	5×10^{11}	2×10^{11}	1×10^{11}
3ヶ月後		7×10^{13}	5×10^{11}	2×10^{11}	3×10^{11}	3×10^{11}	3×10^{11}	3×10^{11}
落錘衝撃		39	42	37	42	45	38	45
表面剥離		○	○	○	○	○	○	○

【0077】

【表2】

第 2 表

		実 施 例			
		8	9	10	11
配 合 比	成分(A) (部)	A1 84	A1 84	A1 84	A1 84
	成分(B) (部)	B2 6	B3 6	B1 6	B3 6
	成分(C) (部)	C4 10	C4 10	C5 10	C5 10
表面抵抗値					
水洗前		2×10^{11}	2×10^{11}	9×10^{10}	2×10^{10}
水洗後		1×10^{11}	1×10^{11}	9×10^{10}	2×10^{10}
3ヶ月後		2×10^{11}	2×10^{11}	8×10^{10}	2×10^{10}
落錘衝撃		44	42	38	34
表面剥離		○	○	○	○

【0078】

【表3】

第 3 表

		比 較 例			
		1	2	3	4
配 合 比	成分(A) (部)	A1 100	A1 90	A1 90	A1 90
	成分(B) (部)	---	---	---	---
	成分(C) (部)	---	C1 10	C2 10	C4 10
表面抵抗値					
水洗前		2×10^{16}	8×10^{13}	8×10^{13}	9×10^{13}
水洗後		1×10^{16}	9×10^{13}	7×10^{13}	9×10^{13}
3ヶ月後		1×10^{16}	8×10^{13}	8×10^{13}	3×10^{14}
落錘衝撃値		39	26	25	21
表面剥離状況		○	×	×	×

40 * 【発明の効果】本発明によれば、成形品の衝撃強度の低下や表面剥離を招来することなく、優れた帯電防止効果を発現し、かつ、その帯電防止効果の持続性にも優れる帯電防止性樹脂組成物を提供できる。本発明の帯電防止性樹脂組成物は、電化製品のハウジング材、電気製品の部品、自動車部品、包装材料、家具等に有用である。